

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 7 日 (07.07.2005)

PCT

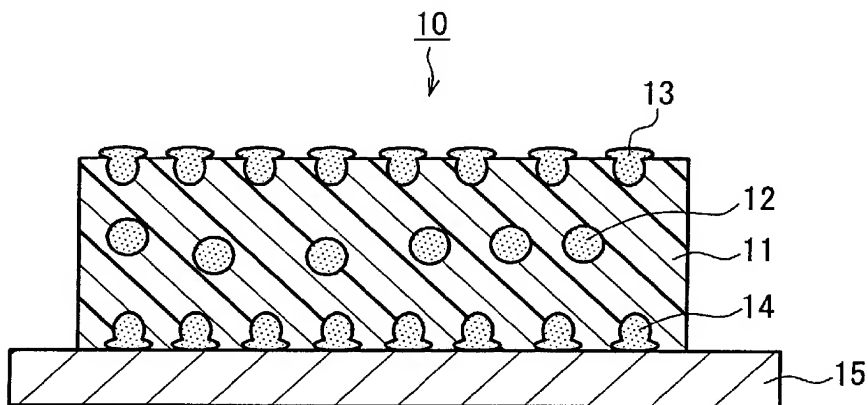
(10) 国際公開番号
WO 2005/061020 A1

- (51) 国際特許分類⁷: A61L 29/06, B29C 41/14, B32B 1/08
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018178
(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 7 日 (07.12.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2003-425623
2003 年 12 月 22 日 (22.12.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アイ・エス・テイ (I.S.T CORPORATION) [JP/JP];
〒5202153 滋賀県大津市一里山 5 丁目 1 3 番 1 3 号
Shiga (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田弘志 (YAMADA, Hiroshi). 青山智栄 (AOYAMA, Chisaka).
(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 30 号 OAP タワー 26 階 Osaka (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: MEDICAL TUBE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 医療用チューブ及びその製造方法



(57) Abstract: A medical tube (10) obtained through thermal curing and comprising mixed ingredients comprising a polyimide resin (11) and fluororesins (12, 13, and 14), wherein the fluororesins (13 and 14) have come, through melting, into the state of being exposed in at least the inner surface of the polyimide resin (11) and the inner surface or the inner and outer surfaces of the tube are surfaces having a low frictional resistance. This tube is obtained by: polymerizing an aromatic tetracarboxylic dianhydride with an aromatic diamine in a polar solvent to form a polyimide precursor solution; adding a fluororesin to the polyimide precursor solution or during the polymerization step to prepare a mixture solution comprising the polyimide precursor and the fluororesin; applying the mixture solution to the outer surface of a core wire in a given thickness; heating the coating to convert the precursor into an imide, the maximum temperature in this conversion being regulated to a temperature exceeding the melting point of the fluororesin; cooling the coated core wire; and then separating the resultant medical tube from the core wire. The medical tube has a small outer diameter, a thin wall, and high mechanical properties. The inner surface or the inner and outer surfaces of this tube have a low frictional resistance.

(57) 要約: ポリイミド樹脂(11)とフッ素樹脂(12,13,14)とを含む混合成分が加熱硬化された医療用チューブ(10)であって、前記フッ素樹脂(13,14)は前記ポリイミド樹脂(11)の少なくとも内面に溶融して析出しており、前記チューブの内面又は内外面は低摩擦抵抗面に形成されている。このチューブは、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミンを極性溶媒中で重合し、ポリイミド前駆体溶液とし、前記ポリイミド前駆

[続葉有]

WO 2005/061020 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

体溶液中、又は前記重合工程中にフッ素樹脂を添加しポリイミド前駆体とフッ素樹脂の混合溶液を調製し、前記混合溶液を芯線外面に所定の厚みに塗布し、加熱してイミド転化し、前記イミド転化の最高温度をフッ素樹脂の融点を越える温度とし、冷却後芯線と医療用チューブを分離して得る。これにより、外径が小さく、薄肉で機械的特性が高く、かつチューブの内面又は内外面が低い摩擦抵抗値を有する医療用チューブ及びその製造方法を提供する。

明 細 書

医療用チューブ及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明はポリイミド樹脂を主成分としフッ素樹脂との混合物からなる医療用チューブであって、チューブの内面又は内外面にフッ素樹脂が析出し、摩擦抵抗値が低く、機械的特性の高いカテーテル等の医療用途に好適な医療用チューブ及びその製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] ポリイミド樹脂は優れた耐熱性、寸法安定性、機械的特性、及び化学的特性を有しており、その用途は個々の特性を生かしフィルム状、チューブ状、ロッド状等の成形品あるいは、ポリイミド前駆体溶液状のワニスや塗料などの形態で市販されており、フレキシブルプリント基板、OA機器用定着チューブ、耐熱電線用絶縁材料など種々の用途に使用されている。特に、内径が1mm以下の比較的細いチューブはIC基板等の端子絶縁チューブ、あるいはカテーテルや内視鏡など医療用チューブの分野でも用途が期待されている。
- [0003] ここでカテーテル等の医療用チューブについて説明する。近年、医療技術の高度化に伴い、医療用チューブの高機能化が求められている。すなわち医療技術の研究開発の成果により、その治療方法も従来の切開手術に代わり、患者の肉体的や精神的な苦痛や不安を軽減するために、患者の体腔内に直接カテーテル等の医療器具を挿入し治療を行うカテーテル治療方法や、画像診断装置を用いて患部の観察や診断を行う内視鏡診断方法が主流になってきている。医療用チューブはこのような新しい医療技術において、前述のカテーテル治療法や、画像診断装置を用いて患部の観察や診断を行う、カテーテルや内視鏡などに使用されている。
- [0004] カテーテル等の医療用チューブは、人体の細かで複雑に配置されている血管内部に、ガイドワイヤーの誘導により患部まで導かれ治療がなされるが、このような医療用チューブは患部に迅速かつ正確に到達させる必要があるため、高い操作性と十分な強度が要求される。そのため医療用チューブには、カテーテルを血管の中に押し込

みやすい特性(プッシュビリティ)、カテーテルの基端部で操作された回転力がカテーテルの先端部まで確実に伝達される特性(トルク伝達性)や、カテーテルの先端で血管を損傷させることを防止するための柔軟性、耐キンク性などの特性が求められる。また、患者の肉体的、精神的な苦痛や不安を軽減するために、医療用チューブはできる限り小径で、なおかつ薄壁(厚みが薄い)で内腔が大きいことも重要な特性である。

- [0005] 更に、これらのカテーテルは前記トルク伝達性や、耐キンク性などの機械的特性に加えて、チューブ内外壁面の低摩擦性も要求される。すなわちカテーテル治療方法においては、医療用カテーテルを疾患部まで導くガイディングカテーテル内に治療用カテーテルが挿入され、金属等のガイドワイヤーによって疾患部まで誘導されていく。この操作において治療用カテーテルの外表面はガイディングカテーテルの内壁に、また内表面はガイドワイヤーの外面に接触することになり、カテーテルチューブの内外表面の低摩擦性も重要な特性になる。
- [0006] これらの医療用チューブにおいて、その内外面の摩擦抵抗を下げる方法は、例えばチューブの外面にフッ素樹脂やシリコン樹脂など、摩擦係数の低い材料をコーティングする方法や、あらかじめフッ素樹脂やシリコン樹脂単体でチューブを製作し、その外面にポリエチレン、ポリウレタンなどを多重押出被覆し、チューブ内面の摩擦抵抗を下げる方法が一般的である。
- [0007] 現在これらのカテーテルはポリウレタン、ポリエチレンあるいはフッ素樹脂やナイロンなど多くの種類の材料と、これらが複合化(内層、中間層、外層など多層化されたチューブ)された多くの構造のものが使用されている。
- [0008] しかし、前記従来の方法ではチューブの外径や、肉厚が大きくなり、医療用途のチューブの特性として必要とする、できる限り小径で、尚且つ薄壁で内腔が大きいチューブの製作、更にチューブの外表面、内面の摩擦抵抗を安価な方法で低摩擦化することが難しいという問題があった。カテーテルなどの医療用チューブとして、前記した必要特性を満たす材料及び製造方法は未だ提供されていなく研究開発が囑望されている。

特許文献2:特開平10-314312号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明はこれらの問題を解決し、外径が小さく、薄肉で機械的特性が高く、かつチューブの内面あるいは内外面が低い摩擦抵抗を有する医療用チューブ及びその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の医療用チューブは、ポリイミド樹脂とフッ素樹脂とを含む混合成分が加熱硬化された医療用チューブであって、前記フッ素樹脂は前記チューブの内面又は内外面に溶融して析出しており、フッ素樹脂析出面は低摩擦抵抗面に形成されていることを特徴とする。
- [0011] 本発明の医療用チューブの製造方法は、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミンを極性溶媒中で重合し、ポリイミド前駆体溶液とし、ポリイミド前駆体溶液中、又は前記重合工程中にフッ素樹脂を添加し、ポリイミド前駆体とフッ素樹脂の混合溶液を調製し、前記混合溶液を芯線外面に所定の厚みに塗布し加熱してイミド転化し、前記イミド転化の最高温度をフッ素樹脂の融点を越える温度とし、その後、芯線と医療用チューブを分離することを特徴とする。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]図1は本発明の実施例で使用した医療用チューブの動摩擦抵抗値の測定方法を示す説明図。
- [図2A]図2Aは本発明の一実施例におけるイミド化完結前の医療用チューブの概略拡大断面図。
- [図2B]図2Bは本発明の一実施例におけるイミド化完結後の医療用チューブの概略拡大断面図。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明者らは、少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸二無水物と少なくとも1種の芳香族ジアミンからなるポリイミド前駆体溶液を、加熱イミド転化したポリイミド樹脂で

あって、前記ポリイミド前駆体溶液に、更にPTFE、PFA、FEP、PCTFE等のフッ素樹脂を含む、フッ素樹脂混合ポリイミド前駆体溶液を用い、所望のチューブ形状に成形した後、少なくともフッ素樹脂の融点を越える温度でイミド転化することによって、チューブの内面又は内外面にフッ素樹脂を溶融析出させ、チューブ内面の動摩擦抵抗値がポリイミド樹脂単体のチューブと比較して70%以下の値を有する医療用チューブを得ることを見出した。また、イミド転化する前、又はイミド化を完結後にポリイミド前駆体単体溶液を再度塗布し、加熱してイミド転化することで内面のみに低摩擦抵抗面を有する医療用チューブができる。前記フッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(PETFE)から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

[0014] 本発明で使用するポリイミド樹脂は熱硬化性樹脂であり、ポリイミド樹脂の成形体はそのポリイミド前駆体溶液を所望の形状にキャストイングや流延、含浸などの方法で成形し、その後加熱処理によって、イミド転化させポリイミド樹脂成形物を得る方法が一般的である。このような方法で本発明のポリイミド前駆体溶液とフッ素樹脂の混合溶液を、ガラス板や金属板上に流延しキャストイング成形し、そのまま乾燥及び加熱してイミド転化を完結させ、フィルム片面又は両面にフッ素樹脂が析出したポリイミド・フッ素樹脂複合フィルムなどを作ることできる。

[0015] 前記方法で製作したポリイミド・フッ素樹脂複合フィルムやチューブでは、フィルムが空気に接している面に、フッ素樹脂が析出する。すなわち、ポリイミド前駆体溶液中に混合したフッ素樹脂粉末は、前記前駆体溶液中では均一に分散した状態で存在するが、前記前駆体溶液をキャストイング成形し加熱し、イミド化を進行させる過程において、初期の加熱段階ではポリイミド前駆体溶液中の重合溶媒や縮合水が蒸発し、さらに所定の温度まで上昇させイミド化が完結する。このようなイミド化の過程で溶融したフッ素樹脂がフィルムやチューブの厚み方向で、空気に接している最外層に向かって移動していくことが考えられる。

[0016] ポリイミド前駆体を加熱しイミド化する過程で、フッ素樹脂がその成形体の中で移動

していく現象の詳細な内容は不明であるが、本発明者らは数多くの実験と研究を継続した結果、前記のポリイミド・フッ素樹脂複合フィルムの製作において、前記フィルムがガラスや金属に接触している面にも、フッ素樹脂を析出させることができることを見出し、本発明の医療用チューブにおいて確認実験を行った。

[0017] その結果、空気層に全く接していないチューブの内面にも、フッ素樹脂を析出させることができることを見出した。また、医療用チューブの両面にフッ素樹脂が析出してくる現象は、フッ素樹脂の種類の違いやイミド転化の最終温度の違いによって異なることを見出した。

[0018] すなわち、フッ素樹脂が析出する現象は、フッ素樹脂の融点とポリイミド前駆体のイミド化温度の影響を受ける。詳細な実験結果では、芳香族テトラカルボン酸二無水物としてビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)と、芳香族ジアミンとしてパラフェニレンジアミン(PPD)を用いた剛直なポリイミド樹脂に、PTFE樹脂(融点327℃)を混合した場合、イミド化の最高温度が300℃では、フッ素樹脂はチューブのいずれの面にも顕著に現れないが、400℃まで温度を上げるとチューブの内面、外面の両面にフッ素樹脂が溶融して析出し、低い摩擦抵抗を有するチューブを得ることができた。

[0019] PTFE(融点:327℃)よりも融点の低いFEP(融点:250℃)を用いたポリイミド前駆体溶液で実験した結果では、イミド転化の最高温度が300℃の温度で、チューブの内外面にフッ素樹脂(FEP)が析出し、低い摩擦抵抗を有する医療用チューブを得ることができた。

[0020] このように本発明の医療用チューブの内外面にフッ素樹脂が析出する現象は、フッ素樹脂の融点、ポリイミド前駆体のイミド化温度等を選定し、所定の条件に設定することにより、チューブの両面にフッ素樹脂を析出させることが可能になり、内径1mm以下の細いチューブであっても、その内外面の摩擦抵抗が低く医療用の用途に好適なチューブを得ることができた。もちろん内径1mmを超えるチューブであってもかまわない。

[0021] また本発明の医療用チューブの外面に、さらにポリウレタン樹脂などを被覆して柔軟性、復元性などの特性を付加する場合、前記医療用チューブの外面にはフッ素樹

脂が析出していない方が、ポリウレタンとポリイミドの接着性を向上できる。このように、本発明のチューブとポリウレタン樹脂などとの複合化に対応するため、本発明の医療用チューブを基体として、このチューブがイミド転化する前もしくは完結後にポリイミド前駆体単体溶液を再度塗布し、加熱してイミド転化することで内面のみに低摩擦抵抗面を有する医療用チューブを製作することができる。

[0022] また前述したように、ポリイミド前駆体単体溶液を再度塗布してイミド化して医療用チューブを製作する場合の材料(前駆体のモノマー)は、チューブがより剛直性を必要とする場合は、フッ素樹脂を含む層と、ポリイミド単体層の2層の前記材料に、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンのような、機械的特性の高いモノマーの組み合わせを用いることが好ましく、また柔軟性を必要とする場合にはピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルの組み合わせのような柔らかなポリイミド樹脂の前駆体を用いることが好ましい。

[0023] また、前記製造方法の際、イミド転化する前、又はイミド化の完結後にポリイミド前駆体単体溶液を再度塗布し、加熱してイミド転化しその後、芯線とチューブを分離してもよい。

[0024] つぎに、本発明の実施の形態について説明する。

[0025] 本発明において前記フッ素樹脂はPTFE、PFA、FEP、CPTFE等のフッ素樹脂を単体で、あるいは混合して使用することができる。PTFE、PFA、FEPは耐熱性、離型性、あるいは化学的に不活性であり医療用途として優れ本発明で使用できる好ましい材料である。また前記フッ素樹脂の混合量はポリイミド前駆体溶液の固形分に対して3〜50質量%に設定することが好ましい。特に好ましくは10〜40質量%である。上記フッ素樹脂の含有量が3質量%未満であると、摩擦抵抗を低下させる効果が少なくなり、また50質量%を超えると、機械強度が低くなり、チューブ表面の平滑性が損なわれ割れが生じやすくなる。

[0026] また、前記フッ素樹脂は粉末状のものが混合しやすく好ましい形態であり、平均粒径は、0.1〜25 μm の範囲が好ましい。より好ましい平均粒子径は、1.0〜15 μm の範囲である。このような範囲内であると粒子の凝集が少なく均一に分散できるため好ましい。なお、前記平均粒径が0.1 μm 未満であると粒子が二次凝集しやすく、2

5 μ mを超えるとチューブの内面あるいは外面に、フッ素樹脂粒子に起因する凹凸が生じやすいため好ましくない。なお、上記フッ素樹脂粉末の平均粒径の測定方法はレーザー回折式粒度測定装置(ASLD-2100:島津製作所(製))やレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置(LA-920:堀場製作所(製))で測定することが出来る。

[0027] また、本発明の医療用チューブは、ポリイミド樹脂を主成分とするチューブであり、フッ素樹脂とポリイミド前駆体溶液を混合しチューブ状にキャスト成形後、加熱イミド転化したものである。前記ポリイミド前駆体溶液は、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの略等モルを有機極性溶媒中で反応させて得ることができる。

[0028] 前記、芳香族テトラカルボン酸二無水物の代表例としては、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 3', 4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物等があげられる。

[0029] また、前記芳香族ジアミンの代表例としては、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3' -ジクロロベンジジン、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ビフェニルジアミン、4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド-3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、3, 3' -ジメチルベンジジン、4, 4' -ジアミノフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノジフェニルプロパン、m-キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノプロピルテトラメチレン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、等があげられる。

[0030] これら芳香族テトラカルボン酸二無水物及び芳香族ジアミンは、単独であるいは混合して使用することができる。またポリイミド前駆体溶液まで完成させてそれらの前駆

体を混合して使用することもできる。

- [0031] 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを反応させる有機極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、ピリジン、ジメチルテトラメチレンスルホン、テトラメチレンスルホン等があげられる。これらの有機極性溶媒はフェノール、キシレン、ヘキサン、トルエン等を混合することもできる。
- [0032] 上記、ポリイミド前駆体溶液は、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを有機極性溶媒中で通常は90℃以下で反応させることによって得られ、溶媒中の固形分濃度は、最終のポリイミド樹脂チューブの仕様や加工条件によって設定することができるが10〜30質量%である。
- [0033] また、有機極性溶媒中で芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを反応させると、その重合状況によって溶液の粘度が上昇するが、使用に際しては所定の粘度に希釈して使用することができる。製造条件や作業条件によって通常1〜5000ポイズの粘度で使用される。
- [0034] また、本発明のポリイミド前駆体・フッ素樹脂混合溶液には、シリカなどの機械的特性の改良剤や、人体に挿入したカテーテルチューブの状態をX線照射で判明させるための硫酸バリウムなどの造影剤粉末などを添加することができる。
- [0035] 本発明の製造方法で、医療用チューブの少なくとも内面にフッ素樹脂層を析出させることができるイミド転化温度は、フッ素樹脂の融点を越える温度に加熱する必要がある。イミド転化の最高温度は、混合したフッ素樹脂の融点より10℃以上高い温度でイミド転化を完成させることが好ましい。
- [0036] また、前記医療用チューブの内外面にフッ素樹脂を析出させるために必要な加熱時間は、イミド転化の最高温度がフッ素樹脂の融点を越える温度に到達してから30分以内の時間であることが好ましい。30分以上の加熱時間になると、フッ素樹脂の熱分解や、ポリイミド樹脂の機械的特性が低下するおそれがある。
- [0037] 本発明の医療用チューブは例えば次のような方法で得ることができる。所定の外径(チューブの内径に相当する径)の金属芯線表面にフッ素樹脂混合ポリイミド前駆体

溶液を、ダイスを介して薄く被覆しイミド化炉に導き、100～150℃の比較的低い温度で重合溶媒を乾燥させ、初期のイミド化を完了させる。これらの工程をチューブの所定の厚みが得られるまで繰返しその後、最終イミド化条件としてフッ素樹脂の融点を越える温度で所定時間加熱してイミド化を完成させる。その後前記芯線を抜き取り、チューブを得る。本発明の医療用チューブの製造においてはチューブ内面にフッ素樹脂が析出するため、前記方法で得られたポリイミド被覆線から芯線を容易に抜き取ることができる。

[0038] 本発明の一実施例におけるイミド化温度が300℃のときの医療用チューブ10の概略拡大断面図を図2Aに示す。この段階まではポリイミドフィルム層11の内部にフッ素樹脂粒子は分散されており、表層面はほとんどポリイミド層で覆われている。この段階では水の接触角も低い。15は芯線である。

[0039] 次に、イミド化温度を400℃にすると、図2Bに示すように、フッ素樹脂は熔融し、ポリイミド樹脂表面から染み出すように空気側表面層および基材側表面に析出する。10は医療用チューブの部分断面、11はポリイミドフィルム層、12は内部のフッ素樹脂粒子、13は外表面側に熔融して析出したフッ素樹脂、14は内表面側に熔融して析出したフッ素樹脂である。この状態になると水の接触角は高くなる。フッ素樹脂はポリイミド樹脂との関係においては、非相溶で海島構造（海がポリイミド樹脂、島がフッ素樹脂）であり、かつフッ素樹脂はポリイミド樹脂表面から部分的に析出している。

[0040] またポリイミドフィルムやシート状で、その片面あるいは両面にフッ素樹脂が析出した成形品はガラス板や金属板表面に前記フッ素樹脂混合ポリイミド前駆体溶液を流延しキャスト成形後、段階的にイミド化を完成させる方法で得ることができる。

[0041] 本発明の医療用チューブは、フッ素樹脂がポリイミド樹脂の内面又は内外面に析出して形成されており、チューブの内面又は内外面はフッ素樹脂の熔融析出により低摩擦抵抗面に形成されている。これにより、実質的には単層であり、外径が小さく、薄肉で機械的特性が高く、かつチューブの内面又は内外面が低い摩擦抵抗値を有する医療用チューブ及びその製造方法を提供できる。また、前記チューブの内面にはフッ素樹脂が熔融析出しているのでガイドワイヤー等がスムーズに出し入れ操作でき、加えて外面にもフッ素樹脂が熔融析出させることができるので血栓などの発生も

防止できる。また前記医療用チューブの外面に、さらにポリウレタン樹脂などを被覆して柔軟性、復元性などの特性を付加する場合、前記医療用チューブの外面にはフッ素樹脂が析出していない方が、ポリウレタン樹脂とポリイミド樹脂の接着性を向上できる。このような複合化チューブの製作において本発明の医療用チューブは、イミド転化する前、又はイミド化の完結後にポリイミド前駆体単体溶液を再度塗布し、加熱してイミド転化することにより、内面のみに低摩擦抵抗面を有する医療用チューブを安価に製作することができる。

実施例

[0042] 以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例及び比較例において、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物は「BPDA」と、パラフェニレンジアミンは「PPD」と、及びピロメリット酸二無水物は「PMDA」と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルは「ODA」とN-メチル-2-ピロリドン「NMP」と各々略記する。

[0043] また、本発明で得られた医療用チューブの動摩擦抵抗値及び、これらの材料で得たフィルムの純水に対する接触角、動摩擦係数は下記の方法で測定した。

(1) 医療用チューブの動摩擦抵抗値の測定方法

図1に示すように長さ900mmの医療用チューブ2に、線径0.33mm、長さ1100mmのナイロン線(ユニチカ社製商品名“グンター4号”)1をあらかじめ挿入し、直径67mmの金属製のチューブ支持体3に前記チューブを4周巻き付け、その両端約25mm部分はそれぞれ垂直に保持し、粘着テープで固定し、この支持体を引張試験機の固定チャック7に取り付けた。その後、前記ナイロン線1の片方の端部を引張試験機5のクリップ4に固定し、矢印6の方向に1分間に200mmの速度で引張り、このときの荷重を測定することにより、医療用チューブ内壁とナイロン線外面との摩擦抵抗値を測定した。引張り荷重が小さいほど摩擦抵抗は小さいことになる。測定は前記引張り荷重の値を引張り距離間100mmにわたりチャートに記録させ、そのデータより3回試験の平均値を算出した。

(2) 接触角の測定

協和界面化学(株)製“FACE CA-Z”測定器を用いて、23℃の純水に対する接触角を測定した。

[0044] (実施例1)

(1) フッ素樹脂混合ポリイミド前駆体溶液の製作

BPDA100質量部に対してPPD39質量部をフラスコ中でNMPに溶解し(モノマー濃度18.2質量%)、23℃の温度で6時間攪拌しながら反応させてポリイミド前駆体溶液を得た。このポリイミド前駆体溶液の回転粘度は50ポイズであった。なお、回転粘度は温度23℃においてB型粘度計で測定した値である。次に、前記ポリイミド前駆体溶液に平均粒子径3.0 μm のPTFE粉末(融点327℃:デュポン社製商品名"Zonyl MP1200")をポリイミド前駆体溶液中の固形分100質量部に対して30質量部の割合になるように添加して攪拌し、均一に分散させた。その後250メッシュのステンレス金網を用いて粗い異物を濾過し、フッ素樹脂粉末混合ポリイミド前駆体溶液を用意した。

(2) 医療用チューブの製作

前記工程で調整したフッ素樹脂混合ポリイミド前駆体溶液を用い、外径0.55mm、長さ2000mmのステンレス線表面に、前記前駆体を付着させ、内径0.65mmのダイスを通過させて塗布厚みが7~8 μm になるよう均一に塗布し100℃のイミド化炉内で10分間加熱し取り出し初期イミド化処理を行った。

[0045] その後、さらに前記ポリイミド前駆体溶液を塗布し内径が0.75mmのダイスを通過させ前記工程と同じように100℃のイミド化炉で10分間加熱し、再び常温まで冷却した。このように外径0.55mmステンレス線外面に一回の被覆の厚みが7~8 μm になるようにダイスの内径を変化させ、ポリイミド前駆体溶液塗布と初期イミド化処理を9回実施し、ステンレス線表面に85 μm の厚みにポリイミド被膜を成形した。その後、最終イミド化処理として250℃の温度で10分間加熱した後、400℃の温度まで15分で昇温し、同温度で10分間加熱してイミド転化を完了させポリイミド被覆ステンレス線を得た。

[0046] 次いで芯線のみを長さ方向に0.1%以上延伸し、樹脂チューブを抜き取り、内径が0.55mm、外径が0.72mmの医療用チューブを製作した。前記ポリイミド被覆ステンレス線からステンレス線のみを抜き取る場合、所定の長さに切断後その両端部のポリイミド層を取り除き、ステンレス線を延伸しその外径を縮径し、チューブを抜き取るこ

ができた。本発明のチューブは内面にフッ素樹脂が析出しているため、長さの長いチューブであってもスムーズに抜き取ることができた。

[0047] この医療用チューブの内面の摩擦抵抗値の測定結果を後の表1に示す。

[0048] (比較例1)

実施例1の条件でポリイミド前駆体溶液にフッ素樹脂粉末を混合しない、以外は実施例1と同様の条件でポリイミド被覆ステンレス線を得た。次いで芯線のみを抜き取り、内径が0.55mm、外径が0.74mmの医療用チューブを製作した。

[0049] この医療用チューブの内面の摩擦抵抗値の測定結果を後の表1に示す。

[0050] (実施例2)

実施例1で調合したBPDA/PPDからなるポリイミド前駆体溶液にフッ素樹脂として平均粒子径14 μ mのFEP粉末(デュポン社製商品名“532-8110”)をポリイミド前駆体溶液中の固形分100質量部に対して30質量部の割合になるように添加し混合しフッ素樹脂混合ポリイミド前駆体溶液を用意した。

[0051] その後実施例1と同様に外径0.55mmのステンレス線に前記ポリイミド前駆体溶液を約85 μ mの厚みになるようにコーティングし、実施例1と同様に初期イミド化処理を実施した、その後最終イミド化処理として250℃の温度で10分加熱した後、300℃の温度まで5分で昇温させ300℃の温度で15分間加熱し、ポリイミド被覆ステンレス線を得た。

[0052] 次いで芯線のみを抜き取り、内径が0.55mm、外径が0.71mmの医療用チューブを製作した。この医療用チューブの内面の摩擦抵抗値の測定結果を表1に示す。

[0053] (実施例3)

実施例2の条件で最終イミド転化温度を350℃に変更した以外は実施例2と同様の実験を行い、ポリイミド被覆ステンレス線を得た。次いで芯線のみを抜き取り、内径が0.55mm、外径が0.72mmの医療用チューブを製作した。この医療用チューブの内面の摩擦抵抗値の測定結果を表1に示す。

[0054] (実施例4)

実施例1で調合した(BPDA/PPD)からなるポリイミド前駆体溶液と同様の条件でPMDA100質量部に対してODA75質量部をNMPに溶解(モノマー濃度18.0質

量%)し、ポリイミド前駆体溶液を準備した。このポリイミド前駆体溶液の回転粘度は60ポイズであった。なお、回転粘度は温度23℃においてB型粘度計で測定した値である。次に、前記ポリイミド前駆体溶液に平均粒子径3.0 μm のPTFE粉末(融点327℃:デュポン社製商品名"Zonyl MP1200")をポリイミド前駆体溶液中の固形分100質量部に対して30質量部の割合になるように添加して攪拌し、均一に分散させた。その後250メッシュのステンレス金網を用いて粗い異物を濾過し、フッ素樹脂粉末混合ポリイミド前駆体溶液を用意した。

[0055] その後実施例1と同様に外径0.55mmのステンレス線に前記ポリイミド前駆体溶液を約85 μm の厚みになるようにコーティングし、実施例1と同様に初期イミド化処理を実施した、その後最終イミド化処理として250℃の温度で10分加熱した後、400℃の温度まで15分で昇温させ400℃の温度で15分間加熱し、ポリイミド被覆ステンレス線を得た。

[0056] 次いで芯線のみを抜き取り、内径が0.55mm、外径が0.71mmの医療用チューブを製作した。この医療用チューブの内面の摩擦抵抗値の測定結果を表1に示す。

[0057] (実施例5)

実施例1でステンレス線表面にフッ素樹脂を混合したポリイミド前駆体溶液を塗布し、250℃の温度でイミド化処理を行った後、その外面に実施例1で調合したBPDA/PPDからなるポリイミド前駆体単体溶液を被膜厚み5 μm になるよう塗布し乾燥後、実施例1と同様に400℃の温度まで15分で昇温し、同温度で10分間加熱してイミド転化を完了させポリイミド被覆ステンレス線を得た。

[0058] 次いで芯線のみを抜き取り、内径が0.55mm、外径が0.73mmの剛直な医療用チューブを製作した。この医療用チューブの内面の摩擦抵抗値の測定結果を後の表1に示す。

[0059] (比較例2)

実施例1の条件で最終のイミド転化温度を300℃に変更した以外は実施例1と同様の条件でポリイミド被覆ステンレス線を得た。次いで芯線のみを抜き取り、内径が0.55mm、外径が0.72mmの医療用チューブを製作した。この医療用チューブの内面の摩擦抵抗値の測定結果を表1に示す。

[0060] (参考例1)

各実施例および各比較例で調整したフッ素樹脂混合ポリイミド前駆体溶液を300mm□(縦:300mm、横:300mm)のガラス板上に80 μ mの厚みになるようキャスト成形し、表1の最終イミド化温度でイミド転化を完成させポリイミドフィルムを得た。その後、各フィルムの純水に対する接触角を測定した結果を表1に示す。

[0061] [表1]

	ポリイミド樹脂 酸成分/ アミン成分	フッ素樹脂 融点 ($^{\circ}$ C)	最終イミ ド化温度 ($^{\circ}$ C)	動摩擦抵抗 値 (N)	フィルム状成形物の接触角 (参考例)	
					ガラス面 接触角($^{\circ}$)	空気面 接触角($^{\circ}$)
実施例 1	BPDA/PPD	PTFE/327	400	0.18	106	108
比較例 1	BPDA/PPD	—	400	0.65	70	70
比較例 2	BPDA/PPD	PTFE/327	300	0.60	75	72
実施例 2	BPDA/PPD	FEP/250	300	0.26	100	102
実施例 3	BPDA/PPD	FEP/250	350	0.23	96	101
実施例 4	PMDA/ODA	PTFE/327	400	0.19	105	108
実施例 5	BPDA/PPD	PTFE/327	400	0.18	106	70

[0062] 表1から明らかなとおり、本発明のチューブは、動摩擦抵抗が低く、ガイドワイヤーがスムーズに出し入れできることが確認できた。また、フィルム状成形物の接触角の測定結果から、ポリイミド樹脂製チューブの表面にフッ素樹脂が析出していることが確認できた。これにより、チューブ外表面と血液との撥水性も上がり、血液が滞留せず、血栓などの発生も防止できることが確認できた。またチューブの外面にポリイミド前駆体単体溶液を被覆したチューブはチューブ外面の摩擦抵抗値が高く、接触角も小さいためこのチューブの外面にポリウレタンやナイロンなどの材料と2重構造にした場合にも、接着性がよく、ポリイミドの剛性と他の材料の柔軟性や復元性の優れた複合医療チューブを作成することができた。

[0063] [産業上の利用可能性]

本発明のチューブは、医療用途以外にも、半導体やモーターなどに使用される微細な被覆チューブにも応用できる。

請求の範囲

- [1] ポリイミド樹脂とフッ素樹脂とを含む混合成分が加熱硬化された医療用チューブであって、前記フッ素樹脂は前記チューブの内面又は内外面に溶融して析出しており、フッ素樹脂析出面は低摩擦抵抗面に形成されていることを特徴とする医療用チューブ。
- [2] 前記チューブの内面の動摩擦抵抗値が、ポリイミド樹脂単体からなるチューブの70%以下である請求項1に記載の医療用チューブ。
- [3] 前記ポリイミド樹脂に対してフッ素樹脂の存在量は、3〜50質量%である請求項1に記載の医療用チューブ。
- [4] 前記チューブが少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸二無水物と、少なくとも1種の芳香族ジアミンからなるポリイミド前駆体溶液を加熱イミド転化したポリイミド樹脂である請求項1に記載の医療用チューブ。
- [5] 前記フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロトリフルオロエチレン(PCTFE)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体(PETFE)から選ばれる少なくとも一つである請求項1に記載の医療用チューブ。
- [6] 医療用チューブが、カテーテルチューブである請求項1に記載の医療用チューブ。
- [7] 芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミンを極性溶媒中で重合し、ポリイミド前駆体溶液とし、
前記ポリイミド前駆体溶液中、又は前記重合工程中にフッ素樹脂を添加しポリイミド前駆体とフッ素樹脂の混合溶液を調製し、
前記混合溶液を芯線外面に所定の厚みに塗布し、
加熱してイミド転化し、前記イミド転化の最高温度をフッ素樹脂の融点を越える温度とし、
その後、芯線と医療用チューブを分離することを特徴とする医療用チューブの製造方法。
- [8] 前記医療用チューブの製造の際、イミド転化する前又は完結後に、さらにポリイミド

前駆体単体溶液を再度塗布し、イミド転化する請求項7に記載の医療用チューブの製造方法。

- [9] 前記フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロトリフルオロエチレン(PCTFE)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体(PETFE)から選ばれる少なくとも一つの粉体である請求項7に記載の医療用チューブの製造方法。
- [10] 前記フッ素樹脂の平均粒子径は、0.1〜25 μm である請求項7に記載の医療用チューブの製造方法。

補正書の請求の範囲

[2005年4月15日(15.04.05)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1、5、7、9及び10は補正された;他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (補正後) ポリイミド樹脂とフッ素樹脂粒子とを含む混合成分が加熱硬化された医療用チューブであって、

前記混合成分は芯線外面で、かつ前記フッ素樹脂粒子の融点を越える温度で加熱硬化されていることにより、前記フッ素樹脂粒子は前記チューブの内面又は内外面に溶解して析出しており、フッ素樹脂粒子が溶解析出した面は低摩擦抵抗面に形成されていることを特徴とする医療用チューブ。

2. 前記チューブの内面の動摩擦抵抗値が、ポリイミド樹脂単体からなるチューブの70%以下である請求項1に記載の医療用チューブ。

3. 前記ポリイミド樹脂に対してフッ素樹脂の存在量は、3～50質量%である請求項1に記載の医療用チューブ。

4. 前記チューブが少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸二無水物と、少なくとも1種の芳香族ジアミンからなるポリイミド前駆体溶液を加熱イミド転化したポリイミド樹脂である請求項1に記載の医療用チューブ。

5. (補正後) 前記フッ素樹脂粒子が、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(PETFE)から選ばれる少なくとも一つである請求項1に記載の医療用チューブ。

6. 医療用チューブが、カテーテルチューブである請求項1に記載の医療用チューブ。

7. (補正後) 芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミンを極性溶媒中で重合し、ポリイミド前駆体溶液とし、

前記ポリイミド前駆体溶液中、又は前記重合工程中にフッ素樹脂粒子を添加しポリイミド前駆体とフッ素樹脂粒子の混合溶液を調製し、

前記混合溶液を芯線外面に所定の厚みに塗布し、

加熱してイミド転化し、前記イミド転化の最高温度をフッ素樹脂の融点を越える温度とすることにより、前記フッ素樹脂粒子を前記チューブの内面又は内外面に溶解して析出させ、

その後、芯線と医療用チューブを分離することを特徴とする医療用チューブの製造方法。

8. 前記医療用チューブの製造の際、イミド転化する前又は完結後に、さらにポリイミド前駆体単体溶液を再度塗布し、イミド転化する請求項7に記載の医療用チューブの製造方法。
9. (補正後) 前記フッ素樹脂粒子が、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (PETFE) から選ばれる少なくとも一つの粉体である請求項7に記載の医療用チューブの製造方法。
10. (補正後) 前記フッ素樹脂粒子の平均粒子径は、0.1～25 μm である請求項7に記載の医療用チューブの製造方法。

P C T 1 9 条 (1) の規定に基づく説明書 (P C T 規則 4 6 . 4)

1. 補正の説明

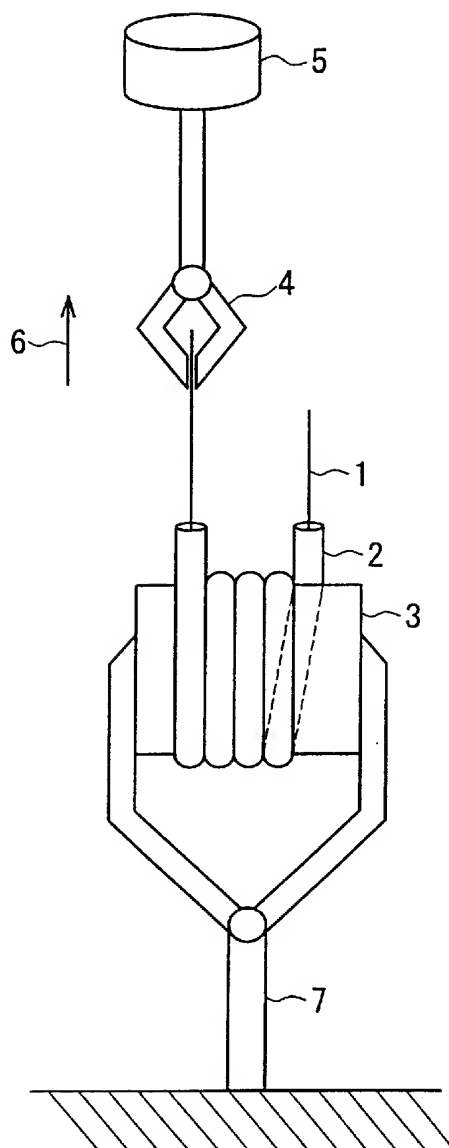
補正後の請求項 1 の補正個所は、明細書の段落 [0011] に記載され、補正後の請求項 7 の補正個所は、明細書の段落 [0010] に記載されている。

2. 本願発明と各引用文献との対比

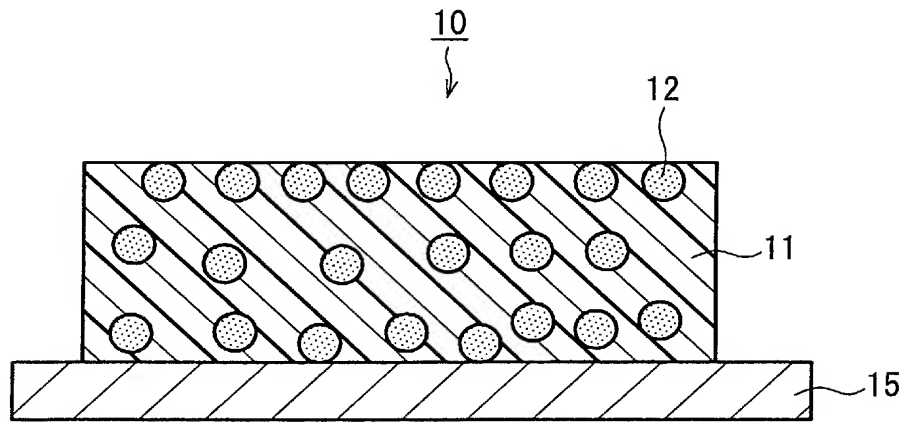
文献 2 はプリンターや複写機の「定着ベルト」に関する発明であり (段落 [0002] ~ [0004])、「医療用チューブ」とは技術分野が相違するうえ、外面の離型性を上げることを課題としており (段落 [0005] ~ [0006]、同 [0075] の表 1 の「水との接触角」ご参照)、課題の共通性もなく、文献 1 と組み合わせることはできない。

万一、文献 1 と 2 の組み合わせが可能であったとしても、本願の請求項 1 の「前記混合成分は芯線外面で、かつ前記フッ素樹脂粒子の融点を越える温度で加熱硬化されていることにより、前記フッ素樹脂粒子は前記チューブの内面又は内外面に溶融して析出しており、フッ素樹脂粒子が溶融析出した面は低摩擦抵抗面に形成されている」という構成は記載も示唆もされておらず、前記構成の相違により、段落 [0041] 及び表 1 の「ガラス面の接触角」に記載されているとおりの優れた効果を発揮する。よって本願発明は進歩性を有すると信ずる。

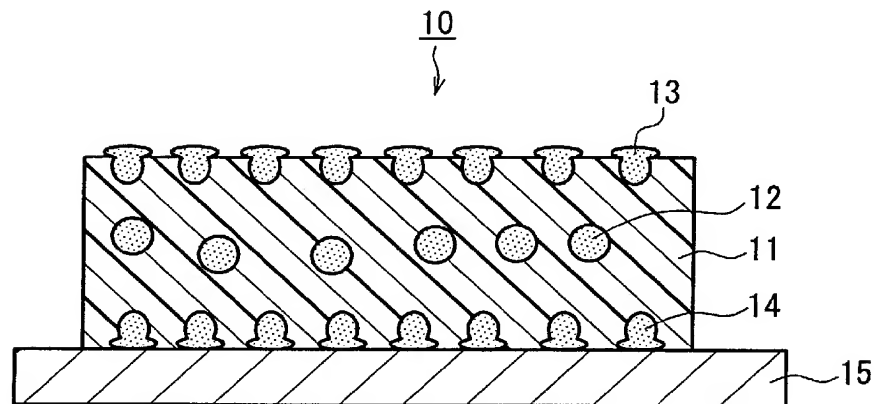
[図1]



[図2A]



[図2B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61L29/06, B29C41/14, B32B1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61L29/06, B29C41/14, B32B1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPLUS (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-340946 A (Nissei Denki Kabushiki Kaisha), 02 December, 2003 (02.12.03), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 11-156971 A (Gunze Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claim 1; Par. Nos. [0026] to [0036] (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January, 2005 (21.01.05)

Date of mailing of the international search report

08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61L29/06, B29C41/14, B32B1/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61L29/06, B29C41/14, B32B1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPLUS(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-340946 A (日星電機株式会社) 2003.12.02, 全文, (ファミリーなし)	1-10
Y	J P 11-156971 A (グンゼ株式会社) 1999.06.15, 【請求項1】, 【0026】 - 【0036】 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.01.2005

国際調査報告の発送日

08.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川口 裕美子

4 C

9829

電話番号 03-3581-1101 内線 3452